



COATING COMPOSITION**Publication number:** JP54041938 (A)**Publication date:** 1979-04-03**Inventor(s):** NAGATA KAZUHIKO; MIO JIROU**Applicant(s):** TORAY INDUSTRIES**Classification:**

- international: C08L83/00; C08G59/00; C08G59/40; C08J7/04; C08L63/00; C08L83/04; C09D163/00; C09D183/04; C08L83/00; C08G59/00; C08J7/00; C08L63/00; C09D163/00; C09D183/04; (IPC1-7): C08J7/04; C08L83/04; C09D3/82

- European:**Application number:** JP19770107276 19770908**Priority number(s):** JP19770107276 19770908**Also published as:** JP60021628 (B) JP1297110 (C)**Abstract of JP 54041938 (A)**

PURPOSE:A coating composition capable of improving surface properties of plastics such as surface hardness, wear and solvent resistance, antistatic properties, etc., comprising an epoxy compound and an organic acid salt of a particular alkoxysilane hydrolyzate. **CONSTITUTION:**The title composition consisting of A) a) a polyfunctional epoxy compound having two or more epoxy groups in one molecule (e.g. ethylene glycol diglycidyl ether, etc.) or b) an alkoxysilane hydrolyzate having an epoxy group (e.g. gamma-glycidyloxy propyltrimethoxysilane hydrolyzate, etc.) and B) an organic acid salt of an alkoxysilane hydrolyzate shown by the formula (R is a monovalent organic group having amino and/or imino group; R' and R'' are monovalent 1-4C hydrocarbon groups; n is 1 or 2; m is 0-2; m+n≤3).; The molar ratio of the epoxy group in a) or b) to the sum of amino and imino groups in B is most preferably 2/1-1/4.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫公開特許公報(A)

昭54—41938

⑤Int. Cl.²
C 09 D 3/82 //
C 08 J 7/04
C 08 L 83/04

識別記号 ⑥日本分類
24(3) B 817
24(3) C 9
25(5) K 111
25(1) D 81

庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)4月3日
2102—4 J
7415—4 F 発明の数 1
6779—4 J 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭塗料用組成物

⑰特 願 昭52—107276

⑱出 願 昭52(1977)9月8日

⑲発 明 者 永田一彦
大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内

⑳発 明 者 実生治郎

大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内

㉑出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称 塗料用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) A. 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物、もしくは分子中にエポキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物、および

B. 一般式 $R_m R'_n Si(OR'')_{4-(m+n)}$

(式中 R はアミノ基もしくはイミノ基のいずれかまたは両方を含有する一価の有機基、 R' 、 R'' は炭素数1～4の一価の炭化水素基、 n は1または2、 m は0～2の整数、 $m+n$ は3以下の整数)で表わされるアルコキシシランの加水分解物の有機酸塩

とからなる塗料用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塗料とくにプラスチック製品などの表面硬度、耐摩耗性、帯電防止性、耐溶剤性などの表面性能を向上させるための塗料用組成物に関するものである。

従来、透明プラスチック成形体、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、セルローズアセテートブチレート、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂の非晶質成形体は、その透明性、軽量性、易加工性、耐衝撃性などの特徴を活かして多用途に使用されているが、反面硬度が不十分で傷がつきやすく、溶剤との接触で膨潤、溶解をおこしやすいなどの欠点がある。これらの欠点の改良手段として、ポリシロキサンを含むコーティングを施すことが有効であり、数多くの提案がなされている。たとえば、米国特許第3390203号、同第3451838号、特公昭52—13536号があり、これらコーティング品の一部はサングラスレンズなどに実用化されている。しかし、これらコーティング材では基材プラスチックの電氣的性質の改質にまでは至らず、したがって表面摩擦による擦傷性は向上しているが、静電気を帯びやすく、空気中のほこり等を吸着するという欠点は改良されない。

一方、プラスチックの表面に帯電防止性を付与

する方法としては、たとえば特公昭36-4740号、特公昭32-5946号、特開昭52-26578号などに提案されている。しかし、これら従来法では一時的な帯電防止性が付与されても、耐久性に乏しく、性能の永続性がないのが欠点である。たとえば特公昭32-5946号に記載の帯電防止剤をポリメチルメタクリレートのキャスト重合板に処理したものは40℃温水中に10分間浸漬処理するだけで、塗膜が基材から簡単にはく離し、帯電防止性はまったくなくなることが観察される。さらに、これら従来のプラスチック用帯電防止剤の最大の欠点は、塗膜表面硬度が低く、したがってプラスチックの表面硬度を改善するに至っていないという点である。

従来技術による表面処理透明プラスチック製品が無機ガラスの使われている分野でその軽量性、易加工性、耐衝撃性の本質的長所を活かして実用されるためには、表面の高硬度化、耐摩耗性、耐溶剤性と永久帯電防止性を兼備することが極めて重要である。

ルヒドリンを反応して得られるポリグリシジルエーテル化合物である、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールジグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテルなどがあり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂なども使用可能である。また分子中にエポキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物としては、例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、γ-グリシド

本発明者らは鋭意研究の結果、

A. 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能性エポキシ化合物、もしくは分子中にエポキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物、および

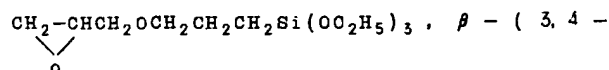
B. 一般式 $\text{RmR'nSi}(\text{OR}')_{4-(m+n)}$ (式中Rはアミノ基もしくはイミノ基のいずれかまたは両方を有する一価の有機基、R'は炭素数1~4の一価の炭化水素基、nは1または2、mは0~2の整数、m+nは3以下の整数)で表わされるアルコキシシランの加水分解物の有機酸塩

からなる塗料をポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどからなる透明プラスチック製品の表面に塗布し、加熱硬化することにより表面擦傷性、耐溶剤性、永久帯電防止性を付与することのできることを見出した。

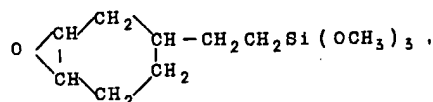
次に本発明を詳細に説明する。

上記A成分の多官能エポキシ化合物としては、たとえばポリオール類、グリコール類にエピクロ

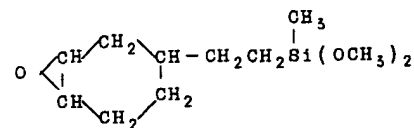
キシプロピルトリエトキシシラン



エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン



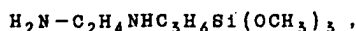
β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン



などのエポキシアルコキシシランを加水分解したものなどである。この加水分解の際には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸を添加し、加水分解を促進させることもできるし、また加水分解の際に酢酸、ギ酸等カルボン酸をシラン中にあらかじめ添加しておいて加水分解物の安定化を図り、シラノール基の縮合によるゲル化を防止することもできる。

B成分のアミノ基もしくは、イミノ基のいずれ

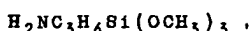
かまたは両方を有するアルコキシシランの加水分解物の有機酸塩としては、たとえばN-(β-アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



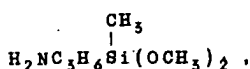
N-(β-アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



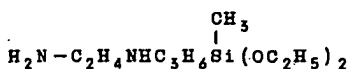
γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



N-(β-アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



N-(β-アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルトリエトキシシラン



モルの範囲であり、この量が0.5モルより少ないと、これから調整される塗料の浴寿命が短くなり、数日中にゲル化を呈するし、一方10モル量より多いと塗料の硬化が不十分になり、したがって得られる塗膜硬度も不満足なものとなる。

A成分とB成分との配合比率は、得られる塗膜の性能に影響し、(エポキシ基)/(アミノ基とイミノ基の総和)がモル当量比換算で $\frac{2}{1} \sim \frac{1}{4}$ のときに最高の硬度を示し、AまたはBのどちらかの成分が他方に対して過剰になり、上記範囲からはずれるにともない塗膜硬度が低下する。

上記A成分およびB成分を配合した塗料はメタノール、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコール等アルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ラエニルセロソルブ等セロソルブ系溶剤、トルエン、キシレン、ベンゼン等芳香族系溶剤、四塩化炭素、トリクロルエタン、トリクロルメタン、テトラクロルエタン、テトラクロルエチレン、ジクロルメタン、ジクロルエタン、エチレンクロルヒドリン等塩素系溶剤などで適当

などのアルコキシシランに水を混合し、加水分解後、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸、酪酸等の比較的低沸点の有機酸を添加し、アミノ基、イミノ基と中和反応した該シラン加水分解物の有機酸塩が用いられる。

この際アミノ基もしくはイミノ基のいずれか、または両方を有する該アルコキシシランは、加水分解によりゲル化しやすいので、水を添加する前にあらかじめメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール等アルコール性溶剤で50%程度の濃度に希釈し、加水分解のための水も滴下しながら添加し、徐々に加水分解反応を行なうことが好ましい。また、加水分解後の有機酸によるアミノ基、イミノ基の中和反応は、発熱をともなうため、氷冷しながら20℃程度の低温に保ち、該アルコキシシランの加水分解物に有機酸を滴下する方法で徐々に反応を行なうことが好ましい。この有機酸の添加量は該シラン加水分解物のアミノ基およびイミノ基の総和1モルあたり0.5~1.0モル量の範囲、好ましくは1.0~5.0

濃度、粘度に希釈し、塗膜厚みを自由に調整できる。塗膜の厚みは0.5~10μmの範囲が適当であり、この範囲を越えて薄くなると硬度が低下し、反対に厚くなると塗膜がひびわれたり、基材に対する密着性が低下したりして好ましくない。

また塗料のレベリング性、付着性を向上させるために、界面活性剤などの添加剤を使用することができる。

さらにシラノール基縮合反応を促進するために酢酸ナトリウム等通常シラノールの縮合反応を促進するために用いられる各種の触媒を併用することもできる。

上記組成からなる塗料を実際に各種プラスチック成形物に適用する際には、従来この種塗料の塗装に採用されているロールコーティング法、浸漬法、スプレー法、流し塗り法、刷毛塗り法、カーテンフロー法、スピコート法など各種の方法を採用して塗装後、加熱キュアリングし塗膜を形成させる。塗装するプラスチック成形物は、塗膜との密着性を向上させるために、あらかじめブライ

マ処理してから本発明の塗料を適用することも可能である。

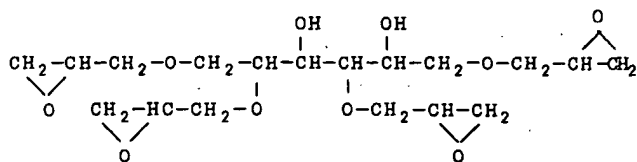
本発明の塗料組成物は、有機酸塩の形に安定化されたアミノ基、イミノ基のいずれか、または両者を含有するアルコキシシランの加水分解物と多官能エポキシ化合物、あるいは分子中にエポキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物とを共存させた安定な溶剤溶液の状態からプラスチック表面に塗付し、加熱処理することにより、有機溶剤と有機酸を揮発させて、シラノール間縮合反応とエポキシ基とアミノ基あるいはイミノ基との反応による架橋により、硬化が進み、高硬度塗膜を与える。

本発明による塗料組成物は、プラスチック用表面高硬度化剤が従来適用されているプラスチック製品、たとえば、サングラスレンズ、時計用レンズ、各種カメラレンズ、建築物の窓材、交通機関の窓材、プラスチック計器盤等に使われ、高硬度と65%相対湿度中測定で $10^9 \sim 10^{13} \Omega$ の表面固有抵抗値の帯電防止性のある塗膜を与える。この

222gのエタノールを採取混合し、これに水54gを滴下混合し、加水分解反応を行なつた。この反応は若干発熱をとまなうので、反応物は反応中20℃の温度に氷冷しながら攪拌し、水滴下終了後も30分間そのまま攪拌を継続した。

このようにして得られた加水分解物を攪拌下
20℃に冷却しながら、これに酢酸346gを滴下
混合し、酢酸塩を得た。

これに化学式



で表わされる 4 官能エポキシ樹脂 " デナコール E
X - 612 " (長瀬産業 調製) 85 g を混合溶解し、
これにさらにエタノール 100 g, キシレン 25 g
を混合し、塗料を得た。この塗料を刷毛塗り法に
より、押出成形ポリカーボネートシートに塗付し、
120℃ の熱風循環式乾燥器で 2 時間乾燥キュアを
行なつた。得られた塗膜の性能は第 1 表のとおり

塗膜は従来の帯電防止付与剤に比較し、耐久性にすぐれ、たとえばサンシャインウエザオメータ暴露500時間、80℃熱水中浸漬4時間、90℃乾熱オープン中で2時間加熱処理、屋外暴露2年後のいずれの耐久性テストにも耐え、塗装直後そのままの塗膜性能を維持し、塗膜の外観、基材への密着性、塗膜の硬度、帯電防止性はほとんど変化なく良好である。

また本発明の塗料から得られる塗膜は、可とう性に富み、基材変形にも追従し、加熱軟化後塗膜にクラックを生ずることなく容易に熱成形も可能である。さらに本塗膜は、従来この種高硬度塗膜では困難とされていた染色が酸性染料により可能であり、しかも濃色に染まる。

次に実施例により本発明の~~各~~内容を具体的に説明する。

实施例 1

化学式 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表わされるアミノ基とイミノ基含有トリメトキシシラン SH 6020 (トーレスリコーン御製) 222g と

第 1 表

特性項目 \ 試料	未処理品	塗装後
鉛筆硬度 (JIS 5400)	B	2H
帯電性テスト (20℃, 20% RH中) (鹿皮で表面を5回軽くこすつた後のタバコの灰の吸着程度)	はげしく吸着	吸着なし
表面固有抵抗 (Ω , 20℃, 65%RH)	10^{16} 以上	1.5×10^{10}
酸性染料による染色性	なし	あり

实施例 2

化学式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表わさるエポキシ基含有トリメトキシシラン SH6040 (トーレスリコン 製) 236g に 0.01 規定塩酸水 54g を 20℃ 攪拌下滴下混合し、加水分解を行なつた。これに実施例 1 の方法と同様に別に調整した SH6020 の加水分解物の酢酸塩の溶液 997

g, エタノール 555g, キシレン 111g, 酢酸ナトリウム 6.2g を混合溶解し, 固型分濃度 21.3%, 粘度 8.5 センチポイズの塗料を得た。

この塗料を射出成形ポリカーボネート製計器盤にスピンコーティングし, 120℃熱風循環式乾燥器中で2時間処理して表面の硬い帯電防止塗装ができた。このようにして得た被塗装計器盤は, 計器の装着2年間の実用に耐え, 未コート品に比し擦傷が少なく, 計器盤表面の静電気の帯電がなく, ほこり汚れなく, また指針のくるいが生じなかつた。

実施例 3

メチルメタクリレート 87 重量部, メタクリル酸 10 重量部, グリシジルメタクリレート 3 重量部, ベンゾイルパーオキサイド 0.4 重量部, トルエン 100 重量部を混合し, 80℃で8時間溶液重合したアクリル系ポリマ溶液をエチルセロソルブでさらに10倍に希釈した固型分濃度 5% のプライマをあらかじめポリメチルメタクリレート製キャスト板に浸漬塗りし, 80℃の熱風循環式乾燥

器中で30分乾燥した。このプライマ塗装したポリメチルメタクリレート板に実施例2で調整した塗料を流し塗りし, その後80℃乾燥器中で2時間キュアした。得られた塗膜の性能は第2表のとおりである。

第 2 表

特性項目	試料	未処理品	塗装後
塗膜の密着性 (ゴバン目セロテープはくりテスト)		—	良好
鉛筆硬度 (JIS KS400)		H	7 H
表面固有抵抗 (Ω , 20℃, 20%RH中)		10^{16} 以上	2×10^{11}

また, 塗膜の耐久性の試験結果は第3表のとおりである。

第 3 表

特性項目 処理条件	塗膜の密着性 (ゴバン目セロテープはくりテスト)	鉛筆硬度 (JIS 5400)	表面固有抵抗 (Ω , 20℃, 65%RH)
80℃熱水中 4時間浸漬後	良好	6 H	1.3×10^{10}
90℃乾熱 2時間処理後	良好	8 H	2.5×10^{10}
2年間屋外暴露後	良好	7 H	4.0×10^{10}
サンシャインウエザメータ 500時間暴露後	良好	7 H	2.1×10^{10}
綿布による表面マサツ 1000回後	良好	8 H	8.9×10^9

特許出願人 東レ株式会社